MH
e3

Environment Canada
Environmental Protection Service

Environnement Canada
Service de la protection de l'environnement

Effects of Nitrate on the Acidification of the Aquatic System

Report EPS 2/TS/1
April 1984

Canada

1885 1985

National Parks Centennial

1885

1985

Centenaire des parcs nationaux

1885–1985:
100 years of Heritage Conservation
Canada's first national park was established in 1885 at Banff, Alberta. Today there are national parks and national historic parks in every province and territory. The National Parks Centennial is an occasion to renew our commitment to preserve examples of our heritage unimpaired for the benefit of all Canadians.

EFFECTS OF NITRATE ON THE ACIDIFICATION OF THE AQUATIC SYSTEM

F.C. Elder
Canada Centre for Inland Waters
Environment Canada

Report EPS 2/TS/1
April 1984

NOTICE

Any comments concerning the contents of this report may be directed to:

Mr. V. Shantora
Industrial Programs Branch
Environmental Protection Programs Directorate
Environmental Protection Service
Environment Canada
Ottawa, Ontario
K1A 1C8

© Minister of Supply and Services Canada 1984
Cat. No. En 49-1/2-1
ISBN 0-662-53056-X
BEAUREGARD PRESS LIMITED

EFFECTS OF NITRATE ON THE ACIDIFICATION OF THE AQUATIC SYSTEM

prepared by

F.C. Elder, Environment Canada,
Canada Centre for Inland Waters

1 Introduction

The occurrence of precipitation that is more acidic than expected from the atmospheric carbon dioxide equilibrium has now been well documented (1). The ionic composition of acid precipitation has been documented by Galloway et al. (2), Schneider et al (3), and Barrie (4), among others. The complex relationships of the precipitation composition to emission sources, however, are not treated in this paper. For purposes of this discussion, the estimates of Galloway and Dillon (5) that, in the northeastern United States and Canada, SO_4^{2-} contributes 65 percent to the precipitation acidity while NO_3^- contributes most of the balance have been used. The pH of the precipitation may be modified by basic cations, including NH_4^+, but the purpose of this report is to examine the importance of the NO_3^- deposition in relation to the acidifying effects on the aquatic regime.

2 Nitrogen Utilization by the Biosystem

As indicated above, SO_4^{2-} and NO_3^- in precipitation contribute the primary acidifying anions. NH_4^+ may also be present in significant amounts and this nitrogen species also enters the reactions that affect the acidity of water systems. Each of these ions may undergo assimilation and consequent reactions in the biosystem. It is the ability of the biosystem to reduce the sulphur and nitrogen previously oxidized by combustion processes that determines the relative importance of these substances in acidification processes. Reuss (6) has provided an exhaustive treatment of the interactions that may be expected to affect the alkalinity or acidity of the system.

Deposited SO_4^{2-} may undergo reduction in either the terrestrial or aquatic systems. Assimilation of SO_4^{2-} by plants would generate OH^- that would, in part, neutralize the acidity contributed by deposition of H_2SO_4. While Johnson et al. (7), cited cases where SO_4^{2-} is retained and presumably reduced in significant amounts, Thompson (8) has shown that in a gross sense, the SO_4^{2-} deposited by precipitation shows a high degree of agreement with the load carried by the waters of eastern Canada. Thus, while

Kerekes et al. (9) found that the organic regimes of Nova Scotia may be reducing some portion of the SO_4^{2-}, it appears generally valid to assume that the SO_4^{2-} deposited represents a direct alkalinity demand on the aquatic system.

The relative nitrogen reaction within the terrestrial aquatic systems has been well presented by Galloway and Dillon (5). Their adaptation of a schematic reaction from Reuss (6) is a convenient illustration of the simplified reactions that may be important (Figure 1). Because NH_4^+ is not a product of automobile emissions, it will not be considered further here except to note that most NH_4^+ contained in precipitation is retained and presumed to be assimilated in the terrestrial system. It therefore contributes to the acidification of the terrestrial regime and may, in some cases, make small contributions to acidification of the aquatic regime.

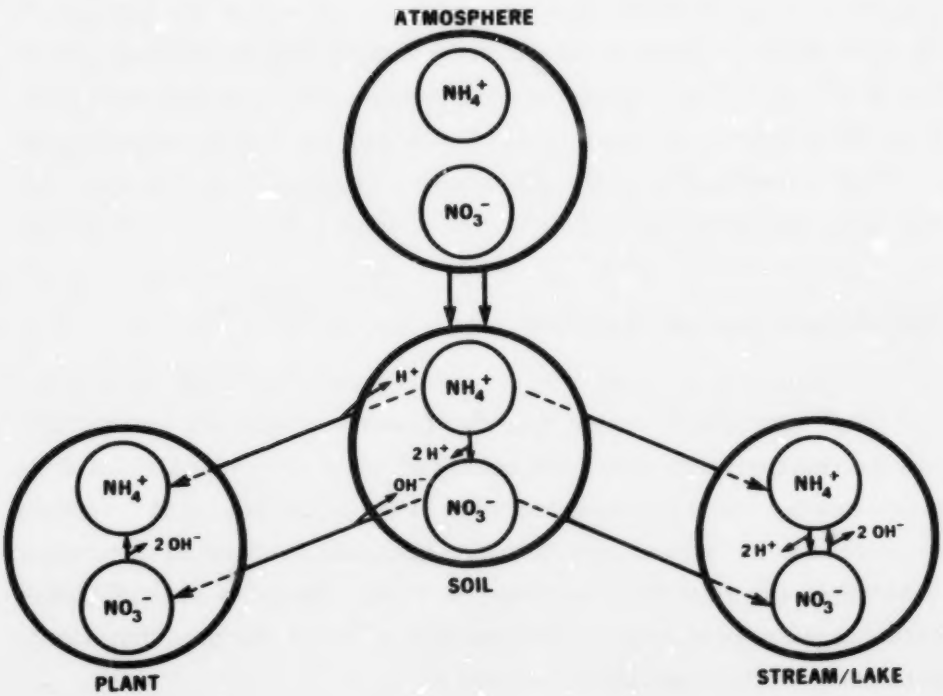

FIGURE 1 SIMPLIFIED NITROGEN CYCLE (6)

NO_3^- may undergo assimilative uptake and reduction by either terrestrial or aquatic plants as an essential plant nutrient. Such assimilation produces one equivalent of alkalinity for each equivalent of NO_3^- assimilated and may serve to neutralize the acidity related to the HNO_3 deposition. Decay of plant growth may reverse this reaction or may

result in partial production of organic acids (10). However, for the period over which biomass is accumulating and for biosystems that are nitrogen limited, it may be expected that the major portion of the available NO_3^- will be assimilated. In the forestry practice of eastern Canada, forest harvest removes biomass prior to forest maturity so that continued uptake of nutrients may be expected to prevail.

In biosystems that have reached maturity, are limited in growth by disease or insect predation or are growth limited by other nutrient deficiency, it may be found that all available NO_3^- is not utilized. A special case of short duration is the inactive growth period in winter. An example of an aquatic system limited by availability of phosphorus is Lake Superior, where nitrate is accumulating apparently in response to an increase in atmospheric deposition (11). Specific cases of mature forest may also be observed where all of the available nitrate cannot be utilized.

3 Nitrate Contribution to Long-term Acidification of Waters

Nitrate that is deposited on a drainage basin may reach the waters of lakes or streams either by direct surface deposition or by deposition on the terrestrial portion of the basin and subsequent interaction with the soils and biosystem during transport to the surface waters. In basins of the sensitive regions of Canada, direct deposition to the water surface constitutes less than about 10 percent of the total deposition and the surface water chemistry is controlled primarily by flow from the basin.

The nitrate retention and assimilation by the biota of the terrestrial system is dependent upon the state of activity of the biosystem, upon the length of time of transit and on the degree of soil penetration. Thus the effects of the nitrate on the waters of lakes and streams are expected to be related to the biosystem activity (season or temperature) and to the terrestrial residence time (rate of flow) in addition to the terrestrial basin properties.

If NO_3^- is not delivered to the waters from the terrestrial basin, there is no contribution to the water acidity. If NO_3^- is a significant anion in the waters it may be associated with a cation from the soils or may remain as nitric acid to contribute acidity to the waters. By examining the relationship between the NO_3^- deposited to a basin and that delivered to the waters, the maximum potential contribution to the water acidity may be estimated. The annual average nitrogen budgets of several watersheds are shown in Table 1 (12). On a mean annual basis, a large portion of the nitrogen (including NO_3^-) deposited on a basin is retained and only a small portion reaches the waters. Thus the larger portion of the NO_3^- is not available to contribute to the acidity of the waters and

TABLE 1 NITROGEN BUDGETS (kg/ha/annum) FOR VARIOUS TERRESTRIAL ECOSYSTEMS OF THE WORLD (12)

Climate	Location	Precipitation input	Streamwater output	Net gain or loss
TEMPERATE: mostly angiosperm and deciduous forest	Coshocton, OH, U.S.	20	2.5	+ 17.5
	Hubbard Brook, U.S.	20.7	4.0	+ 16.7
	Southeast U.S.	2	1	+ 1
	Silverstream, New Zealand	2.2	1.8	+ 0.4
	Taughannock Creek, NY, U.S.	9.7	5.6	+ 4.1
	Walker Branch, TE, U.S.	8.7	1.8	+ 6.9
TEMPERATE: mostly coniferous and evergreen forest	Birkenes Watershed, Norway	14.5	2.2	+ 12.3
	Carnation Creek, Vancouver, Canada	2.7	1.1	+ 1.6
	Cedar River, WA, U.S.	1.1	0.6	+ 0.5
	ELA, Ontario, Canada	6.4	0.9	+ 5.5
	Finland	6	2	+ 4
	Storsjon, Sweden	10.0	2.3	+ 7.7
	Velen, Sweden	5.9	0.4	+ 5.5
	Western Cascades Range, OR, U.S.	2.5	1.2	+ 1.3
TEMPERATE: bog vegetation	Rough Spike Catchment, England	8.2	3.0	+ 5.2
TROPICAL: angiosperm mostly evergreen forest	Rio Negro, Brazil	5.6	4.7	+ 0.9
TUNDRA: low shrub vegetation	Kuokkel area, Sweden	1.15	0.97	+ 0.18

some portion of that deposited to the basin may have contributed alkalinity to the system through assimilation by the biota. Further convincing evidence that NO_3^- deposition is not significantly related to long-term surface water acidification has been provided by studies in the Muskoka-Haliburton Lakes which show the variations of the H^+/NO_3^- and H^+/SO_4^{2-} for several lakes having a pH ranging from 4.08 to 6.18 (13,14). These observations (Table 2) indicate that the H^+ concentration, or acidity, of the waters has no relation to the NO_3^- concentrations. pH values less than 5.5 could not be explained on the basis of nitric acid. In these lakes, SO_4^{2-} is always present in concentrations sufficient to explain the observed acidity.

These observations give strong evidence that NO_3^- deposited on sensitive basins is, on a mean annual basis, largely utilized by the basin biota and is not a significant factor in acidification of surface waters on that time scale. However, in short episode events with emphasis on periods of inactive biological growth, terrestrial utilization of the NO_3^- as a nutrient may be restricted.

4 Nitrate Contribution to Short-Term Episodic Acidification

In the climatic conditions of eastern Canada, the primary hydrologic event that produces strong peaks in surface water runoff is the snow-melt episode. The accumulation of precipitation in the snow pack continues for up to several weeks during which time the surface discharge is reduced to nearly base-flow. The water accumulation, with the associated ionic content, is released to the basin in a few days of spring melt, often accompanied by rain. This melt occurs frequently during the winter in the Atlantic provinces but most often only in the spring in Québec and Ontario. In all cases, it occurs during biologically inactive periods. The rapid increase in water supply greatly reduces terrestrial contact time. In some cases, the surface soils are frozen, further restricting infiltration.

During snow-melt the surface waters are subjected to a rapid change in water supply often associated with large change in ionic composition. A net increase in H^+ content (pH depression) of surface waters has been documented during the snow-melt period in northern Europe, northeastern United States and eastern Canada.

Measurements of the ionic content of the snow pack in the Algoma area of Ontario have illustrated the processes that produce the rapid change in surface water composition at the time of snow-melt (15). Figure 2 shows the cumulative snow pack water and ionic content during the winter of 1981. The water content accumulates gradually and there is a general proportional increase in ionic content. The H^+ content

TABLE 2 MEAN AND RANGE OF pH VALUES, MEAN H^+/NO_3^-, H^+/SO_4^{2-} AND SO_4^{2-}/NO_3^- RATIOS (Calculated as µeq/L) FOR 21 HEADWATER STREAMS IN MUSKOKA-HALIBURTON, ONTARIO 1976-1980. Data is from an ongoing study, methods and study areas as described in Jeffries et al. (13) and Scheider et al. (14)

Stream	Mean pH	Range pH	H^+/NO_3^- (µeq/L)	H^+/SO_4^{2-} (µeq/L)	SO_4^{2-}/NO_3^- (µeq/L)
Dickie 11	4.08	3.53 - 5.61	93.60	0.457	245
Red Chalk 2	4.30	3.68 - 4.81	60.00	0.188	265
Dickie 5	4.34	3.71 - 4.76	58.30	0.318	233
Dickie 6	4.35	3.74 - 5.05	60.20	0.297	247
Dickie 10	4.59	3.92 - 5.10	25.90	0.119	170
Chub 2	4.82	4.12 - 6.08	23.90	0.071	236
Dickie 8	5.03	4.04 - 5.87	12.60	0.049	284
Harp 6A	5.19	4.34 - 6.39	9.57	0.028	337
Harp 5	5.34	4.66 - 6.60	2.49	0.017	145
Chub 1	5.41	4.48 - 6.61	5.49	0.019	232
Harp 3	5.64	4.89 - 6.39	1.05	0.009	156
Harp 6	5.77	5.20 - 6.90	0.83	0.007	130
Red Chalk 1	5.81	5.19 - 6.69	1.74	0.009	174
Red Chalk 3	5.95	5.17 - 6.65	0.21	0.006	34
Harp 3A	5.95	5.30 - 7.30	0.29	0.004	100
Red Chalk 4	5.96	5.28 - 6.71	0.24	0.006	37
Jerry 3	5.98	5.27 - 6.67	0.51	0.004	134
Jerry 4	6.07	5.49 - 6.55	0.46	0.003	118
Harp 4	6.08	5.29 - 6.90	0.15	0.003	57
Blue Chalk 1	6.16	5.71 - 6.62	0.67	0.003	198
Jerry 1	6.18	5.58 - 6.74	0.04	0.003	14

reaches a maximum before melting begins but remains high. SO_4^{2-} always exceeds NO_3^- on an equivalent basis.

It is significant that the ionic content decreases more rapidly than the water content when melt occurs. The differential loss of ions produces a discharge of early meltwater from the snow pack having higher ionic concentrations and lower pH than the

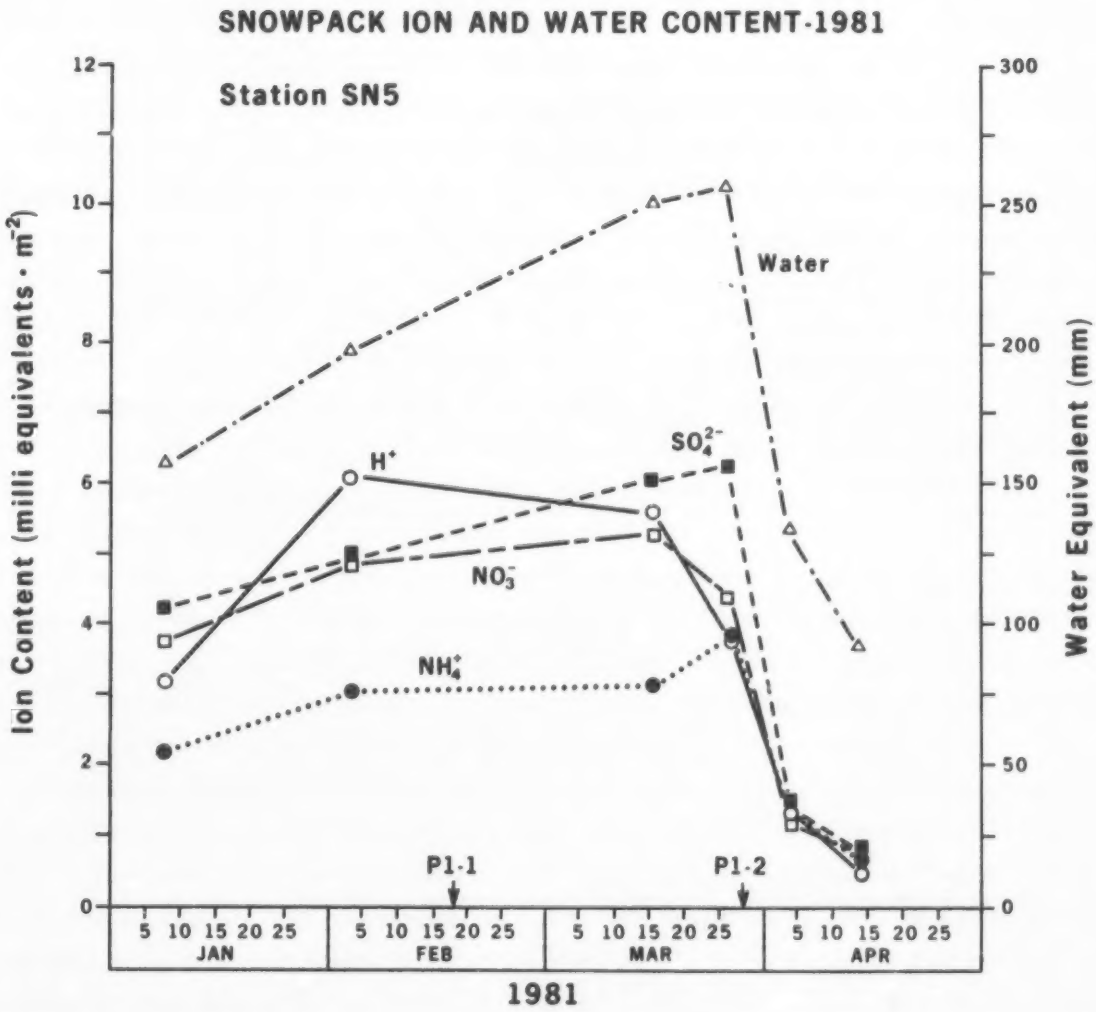

FIGURE 2 HYDROGEN ION, SO_4^{2-}, NO_3^-, NH_4^+, AND WATER CONTENT OF SNOWPACK, JANUARY TO APRIL 1981 (15)

mean of the snow pack or the winter snow. The late snow-melt produces water of very low ionic strength approaching that of distilled water.

The water discharge from the snow-melt causes a decrease in alkalinity of the surface waters by a) dilution of the waters and a decrease in the basic cation concentration, b) an increase in the NO_3^- concentration, and c) a possible change in the SO_4^{2-} concentration. These changes in major ion concentration result in a significant increase in H^+ to retain an ionic balance (Figure 3).

Actual measurements of such short-term changes in surface water ionic concentrations have been carried out at a few locations for several years (5,13,15,16,17). The observed changes have been highly dependent upon the meteorological events that determine the surface water hydrograph in addition to the chemistry of the precipitation that forms the snow pack. One year may have a very heavy snow cover that melts quickly and is possibly associated with rain. This type of a melt episode gives rise to a short but severe pulse in the watershed. Another year may have an equal or lesser snow pack but have large losses by sublimation and a gradual melt over a longer period resulting in a time-broadened and less intense pulse. Data do not yet exist to define an "average", "typical" or "extreme" event for any location.

Galloway and Dillon (5) used the relative contribution of cation dilution, NO_3^- and SO_4^{2-} concentration to the alkalinity decrease observed during the spring snow-melt as a measure of relative importance of each factor. Data from Panther Lake and Woods Lake in New York are shown in Table 3. Additional data for the Turkey Lake basin (15), and for Lake Laflame (17) are included. These examples illustrate that the alkalinity decrease and associated pH depression is the result of dilution by melt waters of low basic cation concentration. However, increases in NO_3^- concentration may often be of sufficient amounts to produce a total loss of alkalinity or acidified conditions.

The changes in SO_4^{2-} concentration during the melt episode and the concentrations relative to NO_3^- are important to note. Sulphate has not appeared to undergo the changes in concentration in the melt waters that would have been expected from the ionic content of the snow pack. Actual decreases in concentration have been observed. While this relative constancy in discharge concentration appears to remain unexplained, it is highly important to note that SO_4^{2-} concentrations in all cases have remained substantially greater than NO_3^-. Thus, SO_4^{2-} remains the primary acidic anion of the waters even during the peak of the melt episodes and may be considered the baseline on which the further pH depression due to NO_3^- is imposed. While it is clear that the NO_3^- contribution may be as great as 40 µeq/L, this is imposed on an already existing alkalinity

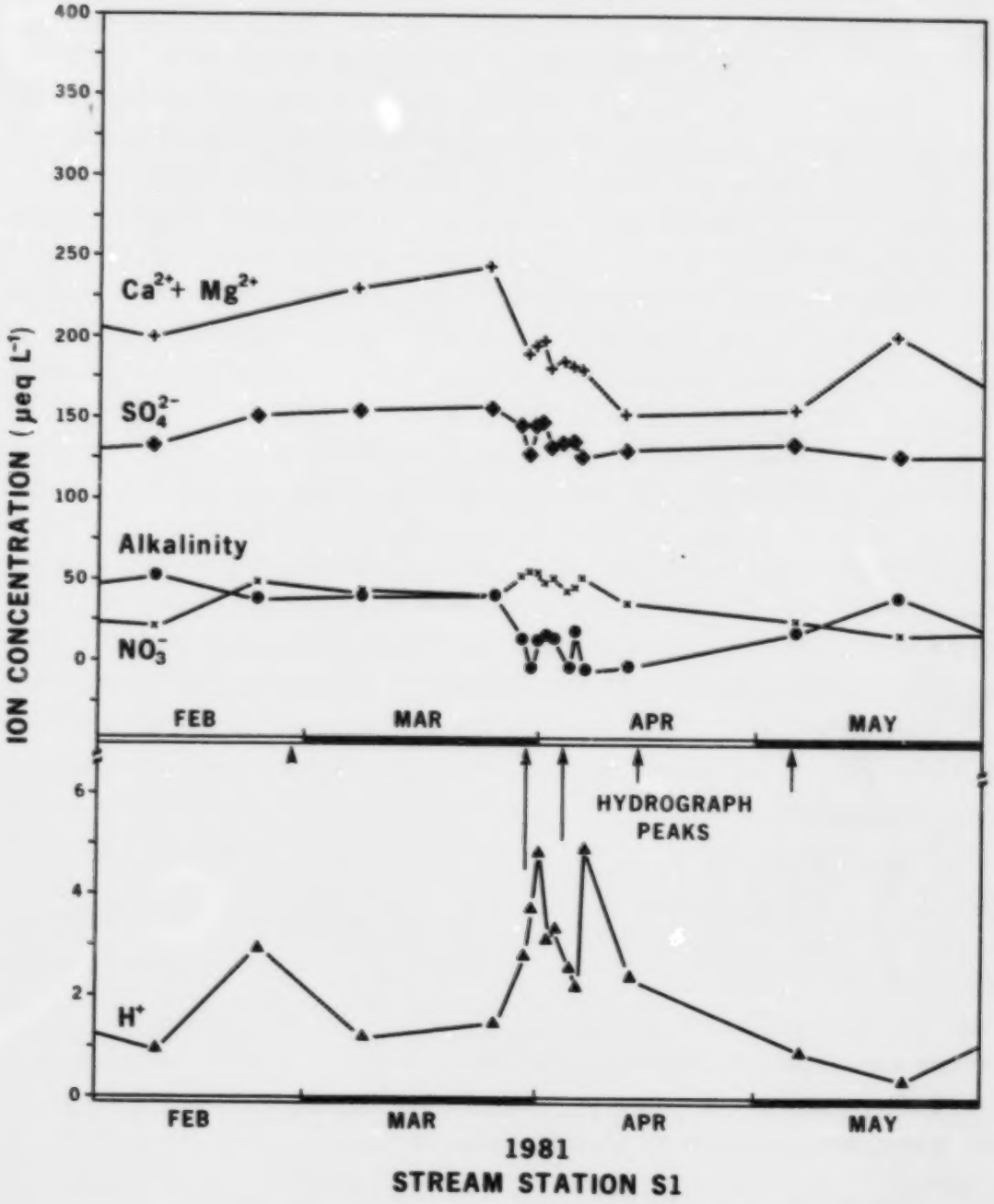

FIGURE 3 VARIATION IN THE CONCENTRATION OF $CA^{2+} + Mg^{2+}$, SO_4^{2-}, ALKALINITY, NO_3^- AND H^+, TURKEY LAKE OUTFLOW, FEBRUARY TO MAY 1981 (15)

TABLE 3 CONTRIBUTION OF SO_4^{2-}, NO_3^- AND CATION DILUTION TO THE DECREASE IN ALKALINITY DURING SPRING SNOW MELT

Location	Alkalinity Decrease	Cation Dilution	NO_3^- Change	SO_4^{2-} Change
Panther Lake[a] N.Y.	170 µeq/L	125 µeq/L	31 µeq/L	8 µeq/L
Woods Lake[a] N.Y.	41 µeq/L	10 µeq/L	31 mg/L	0 µeq/L
Turkey Lake[b] Ontario	43 µeq/L	38 µeq/L	14 µeq/L	-35
Lac Laflame[c] Quebec			40 µeq/L	Small

a Data from Galloway and Dillon (5).
b Data from Jeffries and Semkin (15).
c Data from Charette (17).

deficit of greater than 100 µeq/L due to the SO_4^{2-}. In the presence of the high SO_4^{2-} excess, the additional pH depression due to the NO_3^- will produce critical acidic levels where the levels due to SO_4^{2-} alone may only have been marginal. In the counter sense, a reduction in the baseline SO_4^{2-} levels may be expected to raise the alkalinity on which the pH depression of the NO_3^- pulse is imposed. Fewer critical situations would be expected to occur.

5 Summary

Most of the evidence available from drainage basins of northeastern United States and eastern Canada indicate that nearly all of the atmospheric deposited NO_3^- is being retained by the terrestrial system on a long-term average basis. This appears to indicate that the nitrogen is being assimilated by the biosystem which would imply biomass accumulation (forest growth) and associated alkalinity production. Local exceptions such as Lake Superior where phosphorus limitation prevents biosystem utilization of nitrate or cases of mature or disease limited systems likely occur. Under the forest management practices of Canada these conditions are not likely to be of importance.

The primary concern for atmospheric deposited NO_3^- remains with its contribution to the pH depression associated with the snow pack melt episode. This depression, when imposed on the surface waters where alkalinity has been depressed due

to excess SO_4^{2-}, results in levels of acidity that may be critical even though the long-term average acidity remains acceptable for biological habitats. Such spring snow-melt pH depression episodes occur at sensitive life stages of many aquatic organisms (18). Because such events are the result of hydrologic circumstances, as discussed previously, in addition to the levels of atmospheric deposition, their occurrence may be irregular or even infrequent. The frequency and severity is determined by meteorological factors independent of the atmospheric deposition.

There is not sufficient monitoring information on surface waters of Canada to permit a quantitative estimate of the portion of the Canadian resources subject to critical levels of pH depression episodes. However, a rough approximation may be obtained by examining the profiles of alkalinity observed in waters of sensitive areas. Figure 4 shows the distribution of alkalinity observed in surveys of several districts of Ontario (19). Only three districts have a small percentage of lakes with negative alkalinity (acidified) on an annual basis. However, these districts and one other have a much greater percentage (up to 20 percent) of lakes having alkalinity less than 40 μeq/L. As shown above, the alkalinity demand of the acidic NO_3^- in the melt episode may, under critical hydrologic conditions, be as great as 40 μeq/L.

From this analysis, the critical spring pH depression episode due to present levels of NO_3^- deposition imposed on present levels of SO_4^{2-} deposition may increase the numbers of lakes experiencing critical conditions by up to 20 percent in sensitive regions. A reduction in NO_3^- deposition would likely reduce the number of lakes experiencing critical melt expisodes but it must be observed that a reduction in SO_4^{2-} deposition would accomplish the same purpose and would also reduce the chronic long-term acidification. It is unclear how the reduction of NO_3^- deposition would influence the long-term acidification if biomass accumulation and associated alkalinity production were influenced. If the biological assimilation and production of alkalinity are significant, a loss of NO_3^- could cause some small net increase in system acidity.

References

1. MOI, Canada-United States, Memorandum of Intent on Transboundary Air Pollution, Workgroup I Report, Impact Assessment, Environment Canada, Ottawa, 1983.

2. Galloway, J.N., G.E. Likens and E.S. Edgerton, Acid precipitation in the northeastern United States: pH and acidity. Science 194, pp. 721-724. 1976.

3. Scheider, W.A., W.R. Snyder and B. Clark, Deposition of nutrients and major ions by precipitation in south-central Ontario. Wat. Air Soil Poll., 12, pp 171-185. 1979.

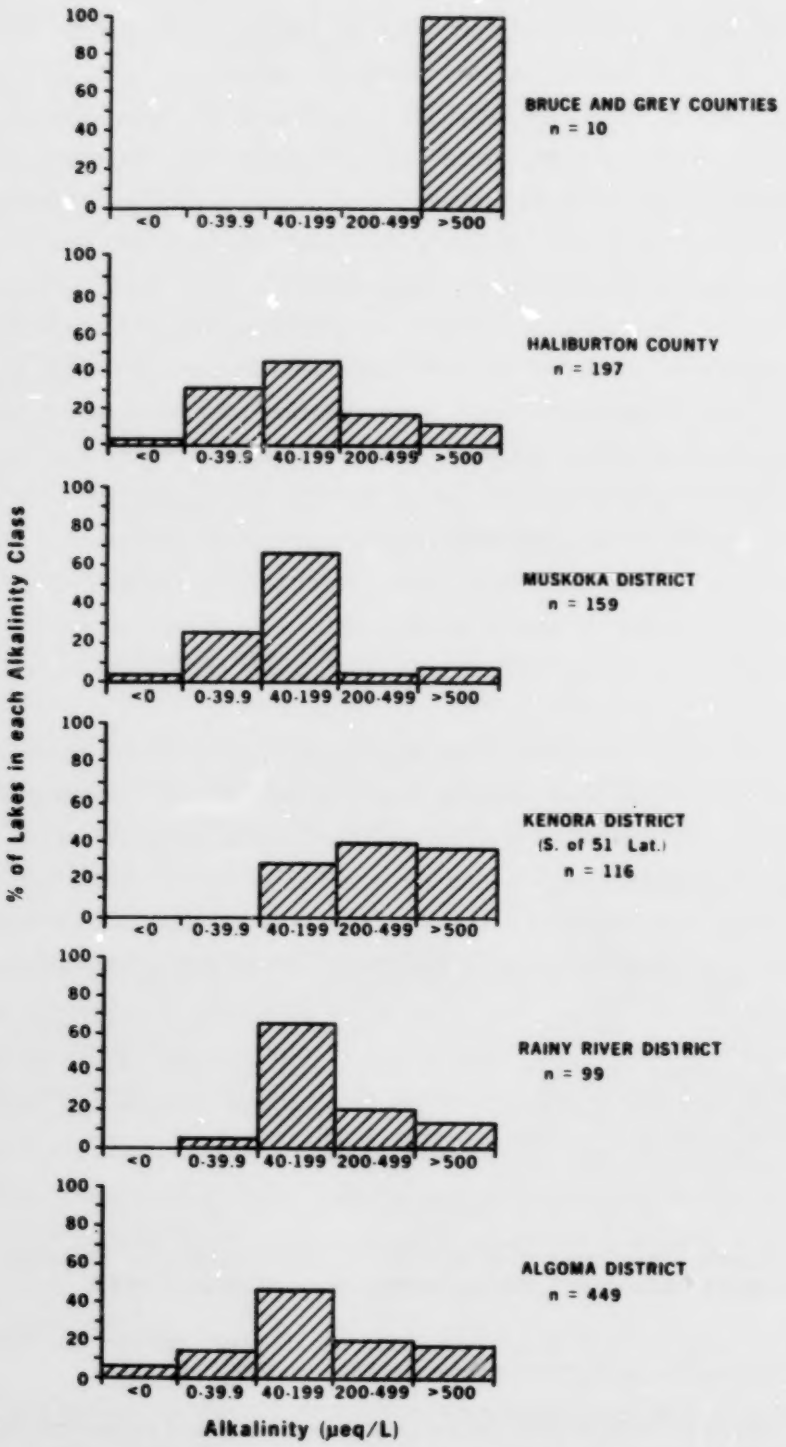

FIGURE 4 DISTRIBUTION OF ALKALINITY VALUES FOR LAKES IN SIX REGIONS OF ONTARIO (19)

4. Barrie, L.A., The prediction of rain acidity and SO_2 scavenging in eastern North America. Atmos. Environ., 15, pp. 31-41. 1981.

5. Galloway, J.N. and Peter J. Dillon, Effects of acid deposition: the importance of nitrogen. In Ecological Effects of Acid Deposition, National Swedish Environmental Protection Board, Stockholm, Sweden, Rept. PM 1636, pp. 145-160. 1983.

6. Reuss, J.O., Chemical and biological relationships relevant to the effect of acid rainfall on the soil-plant system. In Proc. First Int. Symp. Acid Precip. and the Forest Ecosystem. USDA Forest Service Gen. Tech. Rept. NE-23, Columbus, OH., pp. 701-813. 1976.

7. Johnson, D.W., G.S. Henderson and D.E. Todd, Evidence of modern sulfate accumulation in an east Tennessee forested ultisol. Soil Sci., 132, pp. 422-426. 1981.

8. Thompson, M.E. and M.B. Hutton, Sulfate in lakes of eastern Canada: calculated atmospheric loads compared with measured wet deposition. National Water Research Institute, Environment Canada, Burlington, Ontario, Manuscript Report. 1982.

9. Kerekes, J., C. Howell and T. Pollock, Problems associated with sulphate determination in colored, humic waters in Kejimkujik National Park, Nova Scotia, Canada, Verk. Internat. Verein. Limnol., Vol. 22, (in press) 1983.

10. Raven, J.A. and F.A. Smith, Nitrogen assimilation and transport in vascular land plants in relation to intercellular pH regulation. New Phytol., 76, pp. 415-431. 1976.

11. Bennett, E.B., The nitrifying of Lake Superior, 1880-2000. Management Report Series No. 13, Dept. of Fisheries and Oceans, Canada Centre for Inland Waters, Burlington, Ontario, 1982.

12. Likens, G.E., F.H. Bormann, R.S. Pierce, J.S. Eaton and N.M. Johnson, Biogeochemistry of a Forested Ecosystem. Springer-Verlag, New York, 146 p., 1977.

13. Jeffries, D.S., C.M. Cox and P.J. Dillon, Depression of pH in lakes and streams of central Ontario during snow-melt. J. Fish. Res. Board Can., 36, pp. 640-646. 1979.

14. Scheider, W.A., Effects of acidic precipitation on precambrian freshwaters of southern Ontario. J. Great Lakes Res., 5, pp. 45-51. 1979.

15. Jeffries, D.S. and R.G. Semkin, Changes in snow pack, stream and lake chemistry during snow-melt in the Turkey Lakes Watershed. National Water Research Institute, Environment Canada, Burlington, Ontario, Manuscript Report. 1983.

16. Galloway, J.N., C.L. Schofield, G.R. Hendry, N.E. Peters and A.J. Johannes, Sources of acidity in three lakes acidified during snow melt. In Ecological Impact of Acid Precipitation, SNSF Project AS-NLH, Norway, pp. 264-265, 1980.

17. Charette, Jean-Yves, Some observations of Lac Laflame response to the 1982 and 1983 spring-melts. Manuscript Report, Environment Canada, Quebec Region, St.-Foy, Quebec. 1983.

18. Harvey, H.H., R.C. Pierce, P.J. Dillon, J.R. Kramer and D.M. Whelpdale, Acidification in the Canadian aquatic environment. Nat. Res. Council of Canada, Pub. No. 18475, 369 p., 1981.

19. Ontario Ministry of Environment, Acid sensitivity survey of lakes in Ontario, AP10S Report No. 003/82, Toronto, Ontario. 1982.

Environnement Canada
Service de la protection de l'environnement

Environment Canada
Environmental Protection Service

Effets du nitrate sur l'acidification du milieu aquatique

Rapport SPE 2/TS/1
avril 1984

Canada

1885 1985

85-0024/

Centenaire des parcs nationaux

1885

1985

National Parks Centennial

1885–1985: 100 ans de conservation du patrimoine

Le premier parc national du Canada a été aménagé en 1885, à Banff en Alberta. Aujourd'hui il y a des parcs nationaux et des parcs historiques nationaux dans chaque province et territoire. Le centenaire des parcs nationaux représente l'occasion de réaffirmer le désir de préserver notre patrimoine au profit de tous les Canadiens.

EFFETS DU NITRATE SUR L'ACIDIFICATION DU MILIEU AQUATIQUE

F.C. Elder
Centre canadien des eaux intérieures
Environnement Canada

Rapport SPE 2/TS/1
Avril 1984

AVIS

Tout commentaire relatif au présent rapport doit être adressé à:

M. V. Shantora
Direction des programmes industriels
Direction générale des programmes de protection
de l'environnement
Service de la protection de l'environnement
Environnement Canada
Ottawa (Ontario)
K1A 1C8

© Ministre des Approvisionnements et Services Canada 1984
N° de cat. En 49-1/2-1
ISBN 0-662-53056-X
IMPREMERIE BEAUREGARD LIMITÉE

EFFETS DU NITRATE SUR L'ACIDIFICATION DU MILIEU AQUATIQUE

préparé par

F.C. Elder, Environnement Canada
Centre canadien des eaux intérieures

1 Introduction

Des études poussées ont été faites sur les précipitations dont le niveau d'acidité est supérieur à celui qui avait été prévu d'après le phénomène d'équilibre du dioxyde de carbone dans l'atmosphère (1). Les travaux de Galloway et coll. (2), Schneider et coll. (3) et Barrie (4), entre autres, ont porté sur la composition ionique des précipitations acides. Il ne sera pas question, toutefois, dans ce rapport des relations complexes entre la composition des précipitations et les sources d'émissions. Par contre, on a tenu compte des estimations de Galloway et Dillon (5) qui attribuent au SO_4^{2-} 65 p. 100 de l'acidité des précipitations dans le nord-est des États-Unis et au Canada et presque tout le reste au NO_3^-. Des ions basiques (cations), dont le NH_4^+, peuvent également modifier le pH des précipitations. C'est, cependant, le NO_3^- et son rôle dans l'acidification du milieu aquatique qui seront examinés ici.

2 Utilisation de l'azote par le biosystème

Comme on vient de le signaler, le SO_4^{2-} et le NO_3^- représentent les principaux anions qui acidifient les précipitations. La cation azoté NH_4^+ peut aussi être présent en quantité importante et intervient également dans des réactions qui influent sur l'acidification du milieu aquatique. Tous ces ions peuvent être assimilés et subir conséquemment diverses réactions dans le biosystème. C'est le pouvoir de celui-ci de réduire les dérivés oxydés du soufre et de l'azote produits par combustion qui détermine l'importance relative de ces substances dans les processus d'acidification. Reuss (6) a traité à fond les interactions susceptibles d'influer sur l'alcalinité ou l'acidité du milieu.

Le SO_4^{2-} qui s'est déposé peut être réduit dans le milieu aquatique ou terrestre. Son assimilation par les plantes entraînerait la production de OH^-, qui neutraliserait en partie l'acidité engendrée par les dépôts de H_2SO_4. Johnson et coll. (7) ont cité des cas où le SO_4^{2-} est fixé et probablement réduit dans des proportions importantes, tandis que Thompson (8) a démontré qu'en gros il y a un degré élevé de correspondance entre le SO_4^{2-} provenant des précipitations et la charge transportée par

les eaux dans l'est du Canada. Par conséquent, même si Kerekes et coll. (9) ont trouvé que la biocénose de la Nouvelle-Écosse peut réduire une partie du SO_4^{2-}, il est généralement admis que les dépôts de SO_4^{2-} représentent une demande directe d'alcalinité pour le milieu aquatique.

Le cycle relatif de l'azote dans les milieux aquatiques et terrestres a été bien exposé par Galloway et Dillon (5). Leur adaptation du cycle schématisé par Reuss (6) illustre de façon pratique et simplifiée les réactions qui peuvent être importantes (figure 1). Le NH_4^+ n'étant pas émis par les véhicules à moteur, nous n'élaborerons pas davantage sur le sujet. À remarquer, cependant, que la majeure partie du NH_4^+ des précipitations se fixe et est probablement assimilée dans le milieu terrestre. Il participe donc à son acidification et peut, dans certains cas, contribuer légèrement à l'acidification du milieu aquatique.

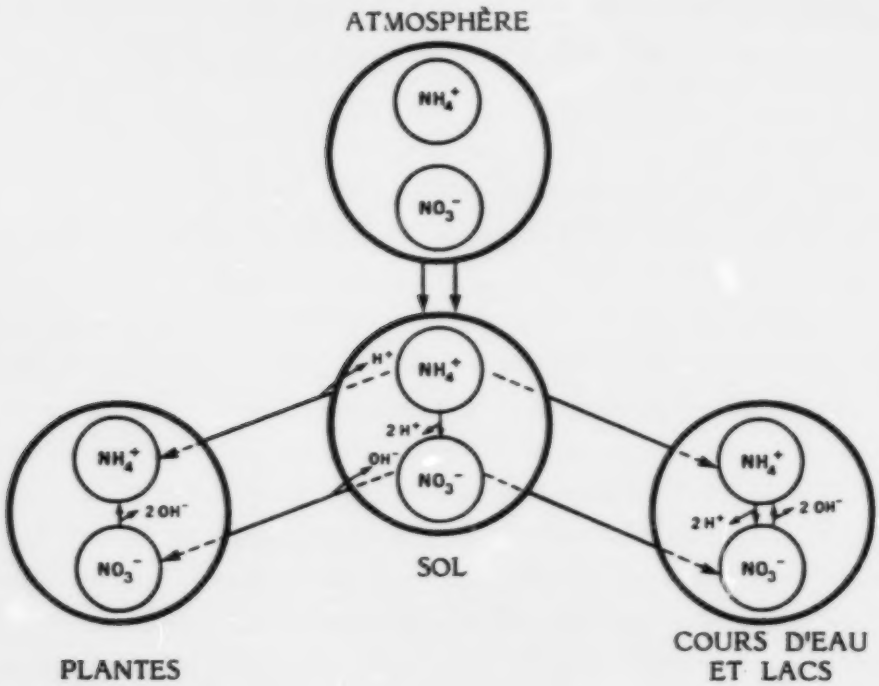

FIGURE 1 CYCLE SIMPLIFIÉ DE L'AZOTE (6)

En tant qu'élément nutritif essentiel des plantes, l'anion NO_3^- peut être assimilé et réduit aussi bien par la flore terrestre qu'aquatique. L'assimilation d'un équivalent de NO_3^- produit un équivalent d'alcalinité qui peut servir à neutraliser l'acidité engendrée par le HNO_3 provenant de l'atmosphère. La décomposition des plantes peut avoir un effet inverse ou entraîner une production partielle d'acides organiques (10). Toutefois, pendant la période d'accumulation dans la biomasse et dans les biosystèmes où l'azote est un facteur limitant, on peut supposer que la majeure partie du NO_3^- présent sera assimilée. Comme dans l'est du Canada la biomasse forestière est exploitée avant qu'elle ne parvienne à maturité, on peut prévoir que l'assimilation des éléments nutritifs continuera de prévaloir.

Dans les biosystèmes matures ou dont la croissance est limitée par les maladies, les insectes ou des carences en éléments nutritifs, il est possible que tout le NO_3^- disponible ne soit pas utilisé. La courte période d'interruption de la croissance en hiver est un cas particulier. Le lac Supérieur offre un exemple de système aquatique limité par la disponibilité en phosphore; le nitrate s'accumule par suite, apparemment, d'une augmentation des dépôts atmosphériques (11). On peut également observer des cas de forêts matures où tout le nitrate disponible ne peut être utilisé.

3 Rôle du nitrate dans l'acidification à long terme des eaux

Dans un bassin hydrographique, le nitrate peut se déposer directement sur les lacs et les cours d'eau ou sur les versants où se produisent des interactions avec les sols et le biosystème pendant son cheminement vers les eaux superficielles. Comme les dépôts directs de nitrate sur les eaux superficielles représentent moins de 10 p. 100 environ des dépôts totaux dans les bassins hydrographiques des régions sensibles du Canada, la composition chimique des eaux superficielles est déterminée principalement par l'écoulement provenant du bassin versant.

La fixation et l'assimilation du nitrate par la flore et la faune du système terrestre dépendent du niveau d'activité du biosystème, du temps de cheminement et du degré de pénétration dans le sol. Par conséquent, les effets du nitrate sur les lacs et les cours d'eau devraient être fonction de l'activité du biosystème déterminée par la saison ou la température, du temps de séjour dans le milieu terrestre (vitesse) ainsi que des propriétés du sol du bassin versant.

Si le NO_3^- du bassin versant ne parvient pas jusqu'aux eaux, il n'a aucun effet sur leur acidité. Lorsqu'il est un anion important dans les eaux, il peut être associé à un cation du sol ou rester sous forme d'acide nitrique et contribuer ainsi à l'acidité des eaux.

Le rapport entre la quantité reçue de NO_3^- dans un bassin et la quantité parvenant au milieu aquatique, permet d'estimer l'apport potentiel maximal à l'acidité de l'eau. Les bilans annuels moyens de l'azote pour plusieurs bassins hydrographiques sont présentés au tableau 1 (12). En moyenne à l'échelle annuelle, une proportion élevée de l'azote (comprenant le NO_3^-) tombé dans un bassin se fixent dans le sol, et seulement une faible proportion atteint les eaux. Par conséquent, la majeure partie du NO_3^- ne peut augmenter l'acidité des eaux, et une partie peut même accroître l'alcalinité du milieu en étant assimilée par le biote. Des études des fluctuations des rapports H^+/NO_3^- et H^+/SO_4^{2-} pour plusieurs lacs de la région de Muskoka-Haliburton dont le pH se situait dans l'intervalle de 4,08 à 6,18 offrent une autre démonstration convaincante de l'apport peu important des dépôts de NO_3^- à l'acidification à longue échéance des eaux de surface (13, 14). Les résultats (tableau 2) indiquent que la teneur en H^+ (acidité) des eaux n'est pas reliée à la teneur en NO_3^-. Des valeurs de pH inférieures à 5,5 ne pouvaient s'expliquer par l'acide nitrique seul. Dans les lacs étudiés, le SO_4^{2-} était, par contre, toujours présent à des concentrations suffisantes pour expliquer l'acidité observée.

Ces résultats appuient fortement l'hypothèse selon laquelle, compte tenu des valeurs annuelles moyennes, une grande partie du NO_3^- se déposant dans les bassins sensibles est utilisée par la flore et la faune et n'est pas un facteur important de l'acidification des eaux de surface. Toutefois, lors de courts épisodes, notamment lors des périodes d'interruption de la croissance biologique, l'utilisation du NO_3^- comme élément nutritif dans le milieu terrestre peut être limitée.

4 Rôle du nitrate dans l'acidification épisodique de courte durée

Dans les conditions climatiques de l'est du Canada, l'épisode de la fonte des neiges est le principal phénomène hydrologique qui produit des pointes prononcées du ruissellement des eaux de surface. L'accumulation des précipitations dans le manteau nival peut durer plusieurs semaines, et le débit des eaux de ruissellement est alors presque réduit au débit de base. L'eau accumulée, avec sa teneur en ions, est libérée dans le bassin en quelques jours au moment de la fonte printanière qui s'accompagne souvent de pluies. La fonte se produit fréquemment au cours de l'hiver dans les provinces de l'Atlantique, mais le plus souvent seulement au printemps au Québec et en Ontario. Dans tous les cas, elle a lieu lors de périodes d'inactivité biologique. Cet apport rapide d'eau a pour effet de réduire considérablement le temps de contact avec le milieu terrestre. Dans certains cas, les couches de surface du sol sont gelées, et l'infiltration est d'autant plus limitée.

TABLEAU 1 BILANS ANNUELS DE L'AZOTE (kg/ha) POUR DIVERS ÉCOSYSTÈMES TERRESTRES DE LA PLANÈTE (12)

Climat		Endroit	Apports dans les précipitations	Départs dans les cours d'eau	Gain ou perte net
TEMPÉRÉ:	Forêt angiosperme caducifoliée surtout	Coshocton, OH, U.S.A.	20	2,5	+ 17,5
		Ruissau Hubbard, U.S.A.	20,7	4,0	+ 16,7
		Sud-est des États-Unis	2	1	+ 1
		Silverstream, Nouvelle-Zélande	2,2	1,8	+ 0,4
		Ruisseau Taughannock, NY, U.S.A.	9,7	5,6	+ 4,1
		Bras Walker, TE, U.S.A.	8,7	1,8	+ 0,4
TEMPÉRÉ:	Forêt de conifères sempervirants surtout	Bassin Birkenes, Norvège	14,5	2,2	+ 12,3
		Ruisseau Carnation, Vancouver, Canada	2,7	1,1	+ 1,6
		Rivière Cedar, WA, U.S.A.	1,1	0,6	+ 0,5
		Lacs expérimentaux, Ont., Canada	6,4	0,9	+ 5,5
		Finlande	6	2	+ 4
		Storsjon, Suède	10,0	2,3	+ 7,7
		Velen, Suède	5,9	0,4	+ 5,5
		Cascades occidentales, OR, U.S.A.	2,5	1,2	+ 1,3
TEMPÉRÉ:	Végétation tourbeuse	Bassin hydrographique Rough Spike, Angleterre	8,2	3,0	+ 5,2
TROPICAL:	Forêt angiosperme sempervirante surtout	Rio Negro, Brésil	5,6	4,7	+ 0,9
TOUNDRA:	Végétation basse arbustive	Région de Kuokkel, Suède	1,15	0,97	+ 0,18

TABLEAU 2 MOYENNE ET INTERVALLE DES VALEURS DU pH ET MOYENNES DES RAPPORTS H^+/NO_3^-, H^+/SO_4^{2-} et SO_4^{2-}/NO_3^- (CALCULÉS EN µéq/l) POUR 21 COURS D'EAU D'AMONT DE LA RÉGION DE MUSKOKA-HALIBURTON, EN ONTARIO, DE 1976 À 1980. Les données proviennent d'une étude en cours; les méthodes et les emplacements d'étude sont décrits dans Jeffries et coll. (13) et Schneider et coll. (14).

Cours d'eau	pH moyen	Intervalle du pH	H^+/NO_3^- (µéq/l)	H^+/SO_4^{2-} (µéq/l)	SO_4^{2-}/NO_3^- (µéq/l)
Dickie 11	4,08	3,53 - 5,61	93,60	0,457	245
Red Chalk 2	4,30	3,68 - 4,81	60,00	0,188	265
Dickie 5	4,34	3,71 - 4,76	58,30	0,318	233
Dickie 6	4,35	3,74 - 5,05	60,20	0,297	247
Dickie 10	4,59	3,92 - 5,10	25,90	0,119	170
Chub 2	4,82	4,12 - 6,08	23,90	0,071	236
Dickie 8	5,03	4,04 - 5,87	12,60	0,049	284
Harp 6A	5,19	4,34 - 6,39	9,57	0,028	337
Harp 5	5,34	4,66 - 6,60	2,49	0,017	145
Chub 1	5,41	4,48 - 6,61	5,49	0,019	232
Harp 3	5,64	4,89 - 6,39	1,05	0,009	156
Harp 6	5,77	5,20 - 6,90	0,83	0,007	130
Red Chalk 1	5,81	5,19 - 6,69	1,74	0,009	174
Red Chalk 3	5,95	5,17 - 6,65	0,21	0,006	34
Harp 3A	5,95	5,30 - 7,30	0,29	0,004	100
Red Chalk 4	5,96	5,28 - 6,71	0,24	0,006	37
Jerry 3	5,98	5,27 - 6,67	0,51	0,004	134
Jerry 4	6,07	5,49 - 6,55	0,46	0,003	118
Harp 4	6,08	5,29 - 6,90	0,15	0,003	57
Blue Chalk 1	6,16	5,71 - 6,62	0,67	0,003	198
Jerry 1	6,18	5,58 - 6,74	0,04	0,003	14

Pendant la fonte des neiges, les eaux de surface sont soumises à un changement rapide des apports d'eau qui s'accompagne souvent d'un changement important de la composition ionique. Une augmentation nette de la teneur en H^+ (diminution du pH) des eaux de surface a été observée au cours de la période de la fonte des neiges dans le nord de l'Europe, le nord-est des États-Unis et l'est du Canada.

Des mesures de la teneur en ions du manteau nival dans la région d'Algoma en Ontario ont mis en évidence les processus à l'origine du changement rapide de la composition des eaux de surface au moment de la fonte des neiges (15). L'accumulation de l'eau et des ions dans le manteau nival au cours de l'hiver 1981 est présentée à la figure 2.

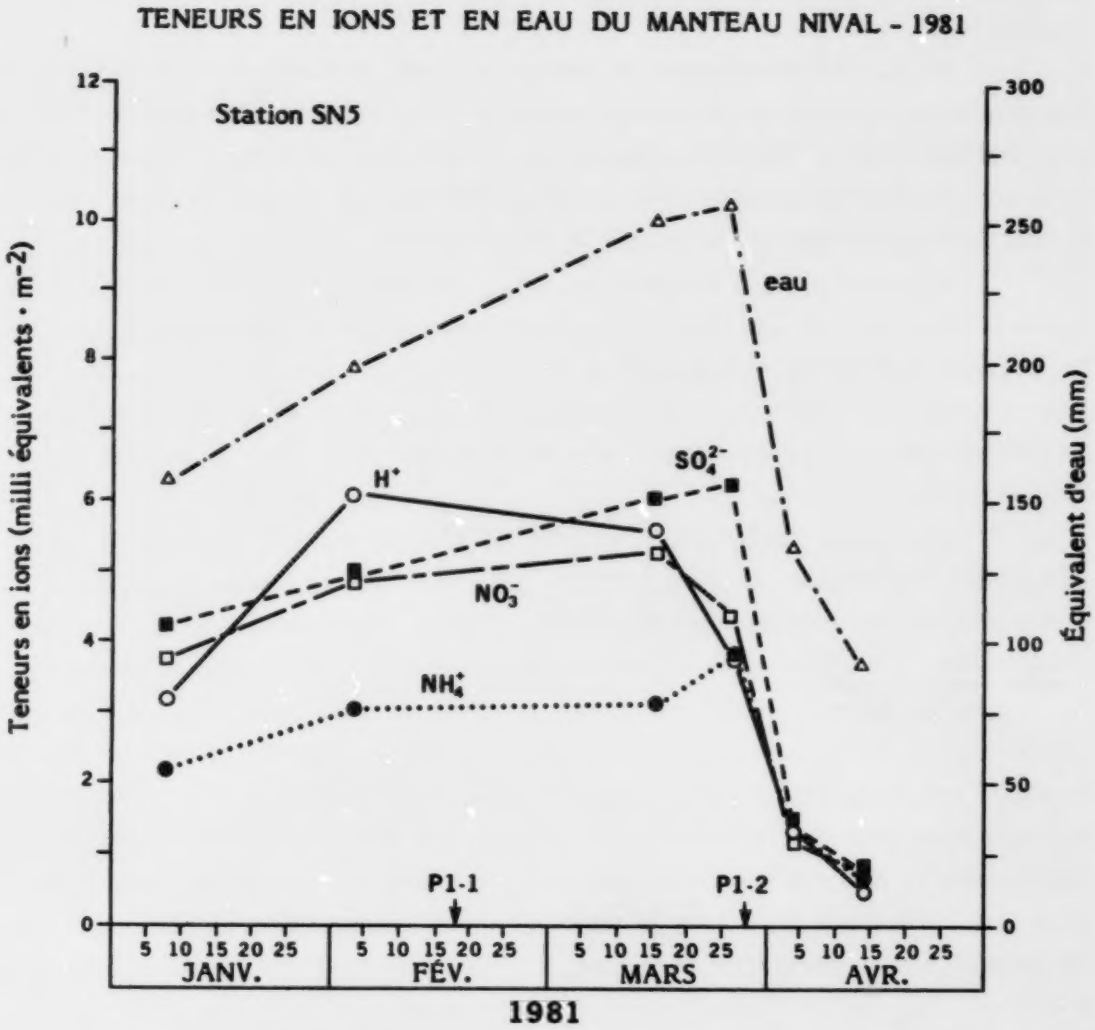

FIGURE 2 TENEURS EN IONS H^+, SO_4^{2-}, NO_3^- et NH_4^+ ET EN EAU DU MANTEAU NIVAL DE JANVIER À AVRIL 1981 (15)[4].

La teneur en eau augmente graduellement, et il y a une augmentation proportionnelle générale de la teneur en ions. La teneur en H^+ atteint un maximum avant le début de la fonte, mais reste élevée. La teneur en SO_4^{2-}, en termes d'équivalents, dépasse toujours celle en NO_3^-.

Il est significatif que la teneur en ions du manteau nival diminue plus rapidement que la teneur en eau au moment de la fonte. Les premières eaux de fonte ont, par conséquent, une concentration ionique plus élevée et un pH plus faible que la moyenne pour le stock nival (neige hivernale). Les dernières eaux de fonte ont une concentration ionique très faible s'approchant de celle de l'eau distillée.

L'apport de l'eau de fonte des neiges provoque une diminution de l'alcalinité des eaux de surface par a) dilution des eaux et diminution de la concentration des cations, b) augmentation de la concentration du NO_3^-, et c) modification possible de la concentration du SO_4^{2-}. Les modifications de la concentration des principaux ions entraînent une augmentation importante de la teneur en H^+ pour maintenir l'équilibre ionique (figure 3).

De telles modifications rapides des concentrations ioniques des eaux de surface ont été mesurées en quelques endroits depuis plusieurs années (5, 13, 15, 16, 17). Les modifications observées sont fortement reliées aux phénomènes météorologiques qui déterminent l'hydrogramme des eaux de surface ainsi qu'à la chimie des précipitations qui ont formé le manteau nival. Une année, le manteau nival peut être épais et fondre rapidement, avec l'aide peut-être de la pluie; ce genre d'épisode produit un afflux de courte durée, mais très important dans le bassin hydrographique. Une autre année, le manteau nival peut être aussi épais, ou moins, mais subir des pertes importantes par sublimation, et la fonte peut être graduelle, s'étendant sur une période plus longue, de sorte que l'afflux est étalé dans le temps et moins intense. Les données actuelles ne permettent pas de définir un événement "moyen", "typique" ou "extrême" pour aucun endroit.

Galloway et Dillon (5) ont pris la contribution relative de la dilution des cations, de la concentration du NO_3^- et du SO_4^{2-} à la diminution observée de l'alcalinité au moment de la fonte printanière comme mesure de l'importance relative de chaque facteur. Les données pour les lacs Panther et Woods dans l'État de New York sont présentées au tableau 3. Des données additionnelles pour le bassin du lac Turkey (15) et le lac Laflamme (17) s'y trouvent également. Ces exemples démontrent que la diminution de l'alcalinité (et la baisse associée du pH) est attribuable à la dilution par des eaux de fonte

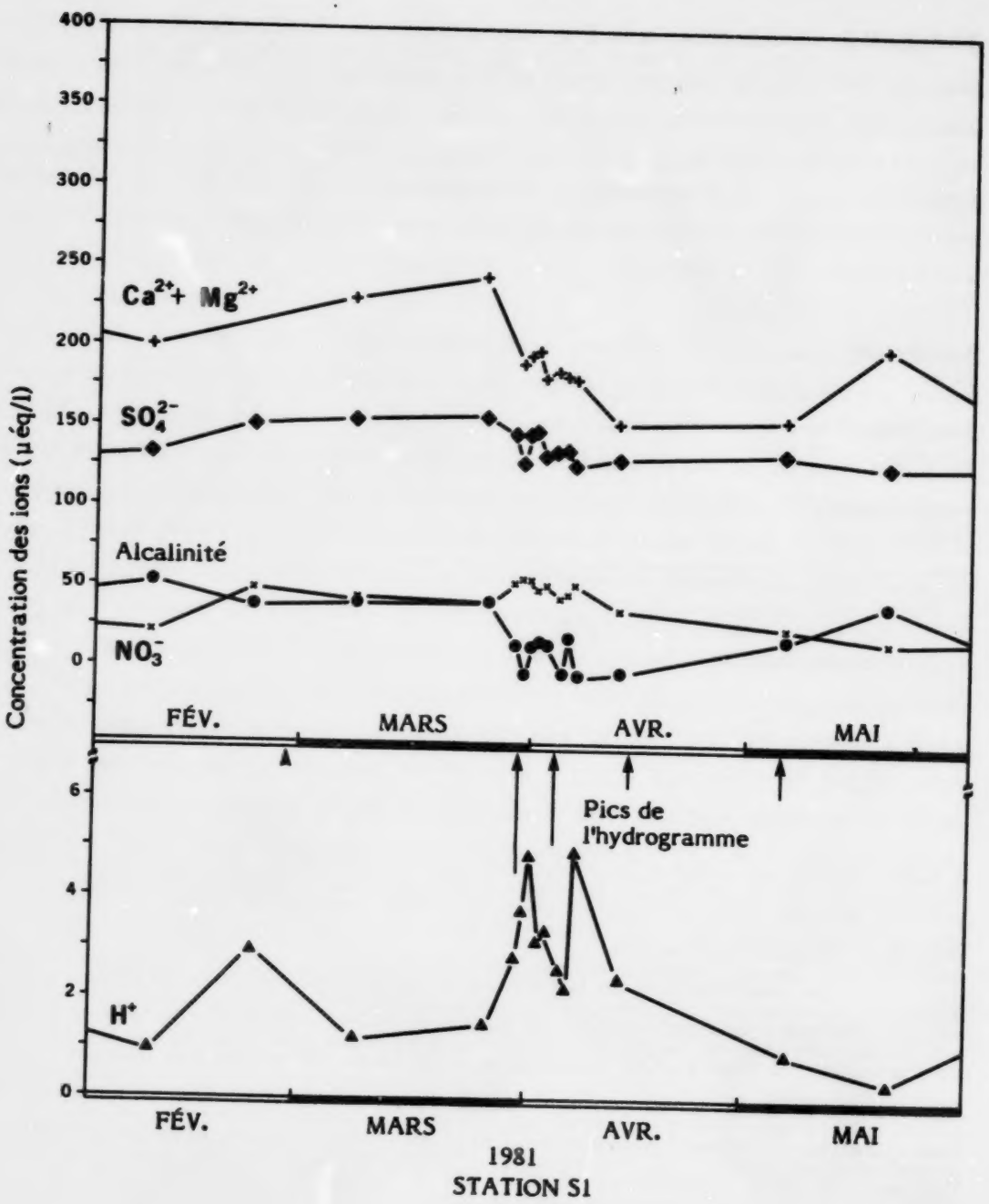

FIGURE 3 VARIATION DE LA CONCENTRATION DES IONS $Ca^{2+} + Mg^{2+}$, SO_4^{2-}, NO_3^- ET H^+ ET DE L'ALCALINITÉ DANS LES EAUX S'ÉCOULANT DU LAC TURKEY DE FÉVRIER À MAI 1981 (15)

TABLEAU 3 PART DU SO_4^{2-}, DU NO_3^- ET DE LA DILUTION DES CATIONS DANS LA DIMINUTION DE L'ALCALINITÉ DURANT LA FONTE PRINTANIÈRE DES NEIGES

Endroit	Baisse de l'alcalinité	Dilution des cations	Changement du NO_3^-	Changement du SO_4^{2-}
Lac Panther[a] N.Y.	170 µéq/l	125 µéq/l	31 µéq/l	8 µéq/l
Lac Woods[a] N.Y.	41 µéq/l	10 µéq/l	31 µg/l	0 µéq/l
Lac Turkey[b] Ontario	43 µéq/l	38 µéq/l	14 µéq/l	-35
Lac Laflamme[c] Québec			40 µéq/l	Faible

a Données de Galloway et Dillon (5).
b Données de Jeffries et Semkin (15).
c Données de Charette (17).

à faible teneur en cations. Toutefois, les augmentations de la concentration du NO_3^- peuvent souvent être suffisantes pour entraîner une perte totale de l'alcalinité et engendrer des conditions acides.

Les modifications de la concentration du SO_4^{2-} au cours de l'épisode de fonte et les concentrations par rapport à celles du NO_3^- méritent d'être soulignées. La concentration de l'ion sulfate dans les eaux de fonte ne semble pas changer comme le laisserait prévoir la teneur en ions de la neige accumulée. Des diminutions de la concentration ont même été observées. Cette uniformité relative de la concentration dans l'écoulement reste inexpliquée, mais il est à remarquer que dans tous les cas les concentrations de SO_4^{2-} demeurent beaucoup plus élevées que celles du NO_3^-. Le SO_4^{2-} reste donc le principal ion acide dans les eaux, même au moment des pointes des épisodes de fonte, et peut être considéré comme une référence pour l'abaissement du pH dû au NO_3^-. L'apport en NO_3^- peut atteindre 40 µéq/l, mais il y a déjà un déficit de l'alcalinité

dû au SO_4^{2-} supérieur à 100 µéq/l. En présence d'un excès important de SO_4^{2-} la diminution additionnelle du pH causée par le NO_3^- donnera des niveaux d'acidité critiques, alors que l'acidité due au SO_4^{2-} aurait peut-être seulement été marginale. Inversement, on peut penser qu'une diminution de la concentration de base du SO_4^{2-} entraînerait une alcalinité de départ plus élevée pour la diminution additionnelle de pH causée par l'afflux de NO_3^-. Cela devrait donner lieu à moins de situations critiques.

5 Récapitulation

La majeure partie des informations existantes concernant les bassins hydrographiques du nord-est des États-Unis et de l'est du Canada indique qu'en moyenne à long terme, la presque totalité du NO_3^- de provenance atmosphérique est retenue dans le milieu terrestre. On peut donc penser que l'azote est assimilé par le biosystème, ce qui supposerait une accumulation dans la biomasse (croissance forestière) et une production alcaline connexe. Des exceptions locales sont probables comme le lac Supérieur, où la pauvreté en phosphore empêche l'utilisation du nitrate par le biosystème et les systèmes matures ou limités par les maladies. Compte tenu des pratiques de gestion forestière en vigueur au Canada, ces conditions ne devraient pas avoir une grande importance.

La principale préoccupation concernant le NO_3^- de provenance atmosphérique demeure sa contribution à la diminution du pH lors de la fonte des neiges. Lorsque l'alcalinité des eaux de surface est déjà réduite à cause d'un excès de SO_4^{2-}, cette diminution produit des niveaux d'acidité qui peuvent être critiques, même si le niveau moyen à long terme reste acceptable pour les habitats biologiques. Les épisodes de bas pH causés par la fonte printanière ont lieu à des étapes sensibles de la vie de beaucoup d'organismes aquatiques (18). Comme ils sont le résultat de phénomènes hydrologiques, comme on l'a vu précédemment, du niveau des dépôts atmosphériques, ces épisodes peuvent se produire de façon irrégulière ou même infréquente. La fréquence et la gravité des épisodes de bas pH sont dues à des facteurs météorologiques indépendants des dépôts atmosphériques.

On n'a pas suffisamment de données de surveillance des eaux de surface au Canada pour pouvoir estimer quantitativement la proportion des ressources canadiennes exposées à des épisodes de diminution critique du pH. Toutefois, l'examen de l'alcalinité observée dans des eaux des régions sensibles permet de faire une grossière approximation. La figure 4 montre la distribution de l'alcalinité observée dans plusieurs districts de l'Ontario (19). Seulement trois districts ont un faible pourcentage de lacs dont l'alcalinité est négative (acidifiés) à une échelle annuelle. Toutefois, ces districts, et un autre,

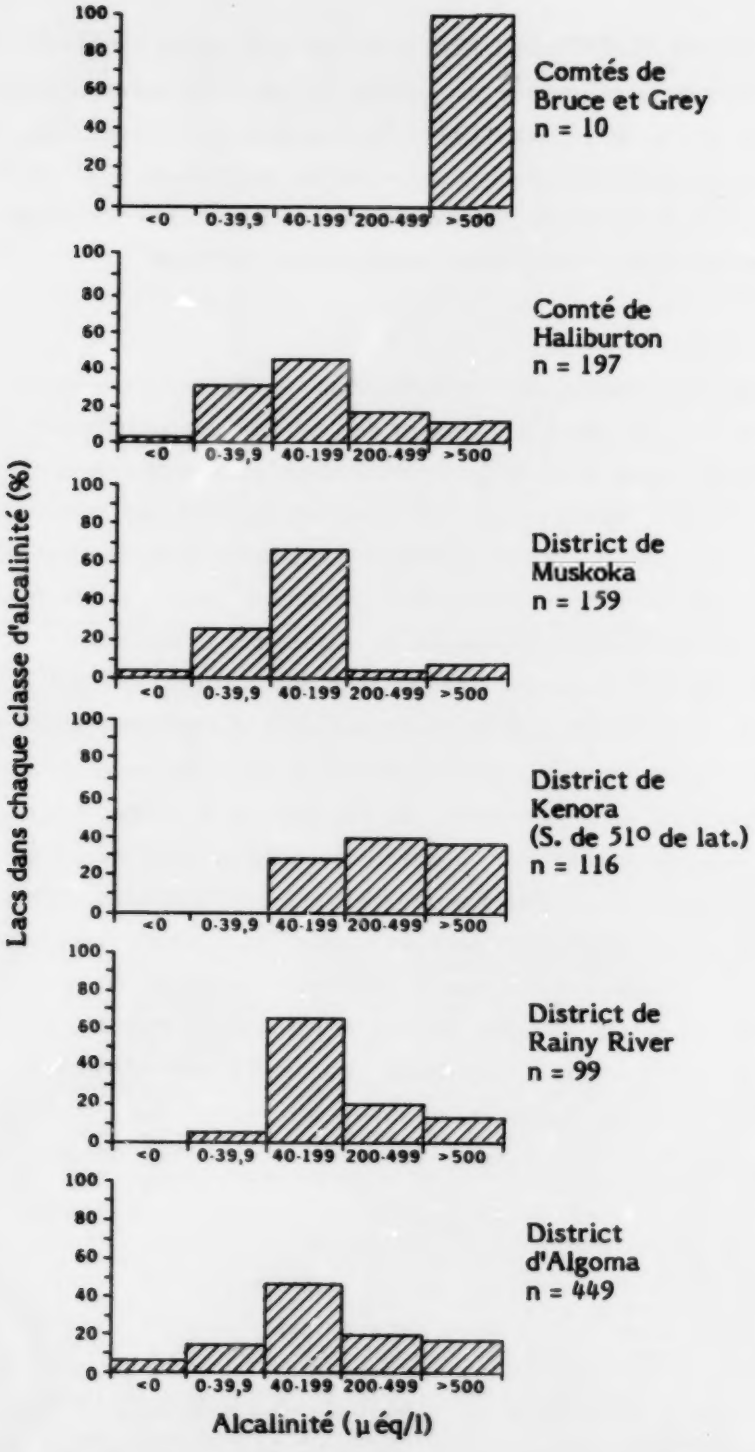

FIGURE 4 DISTRIBUTION DES VALEURS DE L'ALCALINITÉ POUR DES LACS DE SIX RÉGIONS DE L'ONTARIO

renferment un pourcentage beaucoup plus grand (jusqu'à 20 p. 100) de lacs dont l'alcalinité est inférieure à 40 µéq/l. Comme on l'a mentionné précédemment, la demande d'alcalinité engendrée par le NO_3^- lors des épisodes de fonte peut, dans des conditions hydrologiques critiques, atteindre 40 µéq/l.

D'après cette analyse, l'épisode printanier d'abaissement critique du pH attribuable aux dépôts actuels de NO_3^- qui s'ajoutent à ceux de SO_4^{2-} peut accroître le nombre de lacs subissant des conditions critiques par un pourcentage pouvant atteindre 20 p. 100 dans des régions sensibles. Une diminution des dépôts de NO_3^- devrait entraîner une diminution du nombre de lacs connaissant des épisodes critiques au moment de la fonte, mais il est à noter qu'une réduction des dépôts de SO_4^{2-} aurait le même effet et entraînerait, en outre, une diminution de l'acidification chronique à long terme. Si la réduction des dépôts de NO_3 avait un effet sur l'accumulation dans la biomasse et la production connexe de substances alcalines, on n'est pas certain de l'influence qu'elle aurait sur l'acidification à long terme. Si l'assimilation biologique et la production alcaline étaient importantes, une perte de NO_3^- pourrait causer une faible augmentation nette de l'acidité du système.

Références*

1. MOI, Canada-United States, Memorandum of Intent on Transboundary Air Pollution, Workgroup I Report, Impact Assessment, Environment Canada, Ottawa, 1983.

2. Galloway, J.N., G.E. Likens and E.S. Edgerton, Acid precipitation in the northeastern United States: pH and acidity. Science 194, pp. 721-724. 1976.

3. Schneider, W.A., W.R. Snyder and B. Clark, Deposition of nutrients and major ions by precipitation in south-central Ontario. Wat. Air Soil Poll., 12, pp 171-185. 1979.

4. Barrie, L.A., The prediction of rain acidity and SO_2 scavenging in eastern North America. Atmos. Environ., 15, pp. 31-41. 1981.

5. Galloway, J.N. and Peter J. Dillon, Effects of acid deposition: the importance of nitrogen. In Ecological Effects of Acid Deposition, National Swedish Environmental Protection Board, Stockholm, Sweden, Rept. PM 1636, pp. 145-160. 1983.

6. Reuss, J.O., Chemical and biological relationships relevant to the effect of acid rainfall on the soil-plant system. In Proc. First Int. Symp. Acid Precip. and the Forest Ecosystem. USDA Forest Service Gen. Tech. Rept. NE-23, Columbus, OH., pp. 701-813. 1976.

* reproduites de l'anglais

7. Johnson, D.W., G.S. Henderson and D.E. Todd, Evidence of Modern Sulfate Accumulation in an East Tennessee Forested ultisol. Soil Sci., 132, pp. 422-426. 1981.

8. Thompson, M.E. and M.B. Hutton, Sulfate in lakes of eastern Canada: calculated atmospheric loads compared with measured wet deposition. National Water Research Institute, Environment Canada, Burlington, Ontario, Manuscript Report. 1982.

9. Kerekes, J., C. Howell and T. Pollock, Problems associated with sulphate determination in colored, humic waters in Kejimkujik National Park, Nova Scotia, Canada, Verk. Internat. Verein. Limnol., Vol. 22, (in press) 1983.

10. Raven, J.A. and F.A. Smith, Nitrogen assimilation and transport in vascular land plants in relation to intercellular pH regulation. New Phytol., 76, pp. 415-431. 1976.

11. Bennett, E.B., The nitrifying of Lake Superior, 1880-2000. Management Report Series No. 13, Dept. of Fisheries and Oceans, Canada Centre for Inland Waters, Burlington, Ontario, 1982.

12. Likens, G.E., F.H. Bormann, R.S. Pierce, J.S. Eaton and N.M. Johnson, Biogeochemistry of a Forested Ecosystem. Springer-Verlag, New York, 146 p., 1977.

13. Jeffries, D.S., C.M. Cox and P.J. Dillon, Depression of pH in lakes and streams of central Ontario during snow-melt. J. Fish. Res. Board Can., 36, pp. 640-646 1979.

14. Schneider, W.A., Effects of acidic precipitation on precambrian freshwaters of southern Ontario. J. Great Lakes Res., 5, pp. 45-51. 1979.

15. Jeffries, D.S. and R.G. Semkin, Changes in snow pack, stream and lake chemistry during snow-melt in the Turkey Lakes Watershed. National Water Research Institute, Environment Canada, Burlington, Ontario, Manuscript Report. 1983.

16. Galloway, J.N., C.L. Schofield, G.R. Hendry, N.E. Peters and A.J. Johannes, Sources of acidity in three lakes acidified during snow-melt. In Ecological Impact of Acid Precipitation, SNSF Project AS-NLH, Norway, pp. 264-265, 1980.

17. Charette, Jean-Yves, Some observations of Lac Laflamme response to the 1982 and 1983 spring melts. Manuscript Report, Environment Canada, Quebec Region, St. Foy, Quebec 1983.

18. Harvey, H.H., R.C. Pierce, P.J. Dillon, J.R. Kramer and D.M. Whelpdale, Acidification in the Canadian aquatic environment. Nat. Res. Council of Canada, Pub. No. 18475, 369 p., 1981.

19. Ontario Ministry of Environment, Acid sensitivity survey of lakes in Ontario, AP10S Report No. 003/82, Toronto, Ontario. 1982.